

International Publication No. WO 01/27185 A2

Job No.: 342-90223

Ref.: WO 01/27185

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Co.
910 West Avenue, Austin, Texas, 78701

INTERNATIONAL PATENT OFFICE
WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

International patent published on
the basis of the Patent Cooperation Treaty (PCT)
INTERNATIONAL PUBLICATION NO. WO 01/27185 A2

International Patent Classification ⁷ :	C 08 G 63/66
International Filing No.:	PCT/EP00/09628
International Filing Date:	October 2, 2000
International Publication Date:	April 19, 2001
Priority	
Date:	October 12, 1999
Country:	DE
No.:	199 49 091.0
Language of Submission:	German
Language of Publication:	German

POLYESTER-POLYETHER BLOCK COPOLYMERS

Inventors; and Inventors/Applicants (only for US):	Stephan Bauer [DE/DE] Heinrich-Witte-Str. 40 49179 Ostercappela (DE)
	Georg Heinrich Grosch [DE/DE] Berliner Str. 16 67098 Bad Dürkheim (DE)
	Gerlinde Tischer [DE/DE] Jägerstr. 11 01945 Ruhland (DE)
	Kathrin Harre [DE/DE] Silcherstr. 4 01109 Dresden (DE)

Eva Raum [DE/DE]
 Ruhlander Str. 123
 01987 Schwarzheide (DE)

Thomas Ostrowski [DE/DE]
 Waldenburgerstrasse 162
 44581 Castrop-Rauxel (DE)

Reinhard Lorenz [DE/DE]
 Freisenbrock 61
 48366 Laer (DE)

Regina Pretzsch [DE/DE]
 Strasse des Aufbaus 3
 01987 Schwarzheide (DE)

Michael Pcolinski [US/US]
 7218 Franklin Road
 Bloomfield, MI 48301 (US)

Stefan Dinsch [DE/DE]
 Ross-Luxemburg-Str. 3
 01993 Schipkau (DE)

Inge Rotermund [DE/DE]
 Am Haag 5
 D-01990 Ortrand (DE)

Applicant (for all designated
 states except US):

BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]
 67056 Ludwigshafen (DE)

Agent:

BASF Aktiengesellschaft
 67056 Ludwigshafen (DE)

Designated States (national):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,
 BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN,
 CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE,
 ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
 HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP,
 KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
 LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
 MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
 SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
 TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
 YU, ZA, ZW

Designated States (regional):

ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Published

- With International Search Report.
- Publication will be repeated if changes to the claims are submitted before the end of the allotted period.

For an explanation of the two-letter codes and the other abbreviations, please refer to the explanations ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") at the start of each regular edition of the PCT Bulletin.

//insert English abstract//

Description

The object of the invention consists of polyether-polyester block copolymers that contain hydroxyl groups, their preparation and their use, especially for preparation of polyurethanes.

Polyurethanes are produced in large quantities. Their preparation usually takes place by reacting polyisocyanates with compounds that have at least two hydrogen atoms that are reactive with isocyanate groups, especially polyether alcohols and/or polyester alcohols. It would be advantageous for various applications to incorporate both ether groups and ester groups into the polyurethane. Because of the incompatibility of polyether alcohols and polyester alcohols with each other, however, it is hardly possible to use these two compounds side by side in polyurethane formulations. One possibility for remedying this disadvantage would be the use of polyols that contain both groups in the molecule. EP-A-671 424 describes a method for preparation of polyols containing ether and ester groups by reacting polyether alcohols with polyfunctional carboxylic acids. However, it is a disadvantage with this method that already in the preparation process the viscosity increases very severely and the resulting products have high viscosity and high molecular weights.

For the usual preparation of polyether alcohols by base-catalyzed or acid-catalyzed alkylene oxide addition, at the present time it is only possible to use starters that are stable with respect to the base that is used, as a rule potassium hydroxide, or Lewis acids. Conventional starters are, for example, glycerol, sugar, glycol. Because of the ester bond, which is unstable with respect to aqueous bases and acid, polyesterols cannot be used as starters.

The base- or acid-catalyzed alkylene oxide addition to polyester alcohols would lead to cleavage of the polyesterol chain and to saponification of the polyester polyol back to its starting components, i.e., the desired block structure could not be obtained in the subsequent alkylene oxide addition. The resulting polyester-polyether polyol cleavage products are very difficult to reproduce and do not have definite block structure.

However, it would be desirable to make available polyols with ether groups and ester groups in the molecule that can be prepared by simple methods and that do not have the disadvantages of the reaction products of polyether alcohols with polyfunctional carboxylic acids.

Accordingly, the object of the invention consists of polyester-polyether block copolymers that can be produced by catalytic addition of alkylene oxides to H-functional starting substances, where polyester alcohols are used as H-functional starting substances and polymetal cyanide compounds are used as catalysts. The resulting products preferably contain hydroxyl groups.

In addition, an objective of the invention is a method for preparation of the polyester-polyether block copolymers and their use for preparation of polyurethanes by reaction with polyisocyanates.

Surprisingly, the defined preparation of the polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention through the addition of alkylene oxides to polyester alcohols using polymetal cyanide catalysts is successful without reverse decomposition of the polyester alcohols and other side reactions. The polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention have a narrow molecular weight distribution and a low content of unsaturated components.

The polyester alcohols used as starting products for preparation of the polyester-polyether block copolymers can be prepared by the conventional methods for their preparation.

For the most part the polyester alcohols used as starting products for preparation of the polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention are prepared from at least difunctional carboxylic acids with at least difunctional alcohols. The polyesterols can also be prepared by polycondensation or polyaddition of aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic and/or aromatic carboxylic acid derivatives with aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic and/or aromatic alcohols.

Compounds with at least two carboxyl groups are preferred as carboxylic acid derivatives, for example, maleic acid, fumaric acid, malonic acid, adipic acid, glutaric acid, succinic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, trimesic acid and/or their anhydrides and/or their acid chlorides.

Compounds with at least two hydroxyl groups are preferred as alcohols, for example, butanediol, neopentyl glycol, pentanediol, hexanediol, trimethylolpropane, pentaerythritol, glycerol, ethylene glycol and its higher homologs like diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol and its higher homologs like dipropylene glycol and tripropylene glycol.

Hydroxycarboxylic acids and/or their derivatives like lactones can be reacted with themselves and/or with the said carboxylic acid derivatives and/or alcohols. As examples one may mention glycolic acid, lactic acid, hydroxypropionic acid, hydroxybutyric acid and hydroxyvaleric acid.

Especially preferred polyester alcohols as starting substances are ones based on adipic acid and/or phthalic anhydride and monoethylene glycol, diethylene glycol and/or triethylene glycol, monopropylene glycol and/or dipropylene glycol and/or tripropylene glycol.

Besides the said acids, fatty acid derivatives are also suitable, especially dimer fatty acid derivatives such as are sold by the Unichema company under the tradename Pripol®, derivatives based on castor oil and polyhydroxy fatty acids such as polyhydroxy fatty acid PHF 110 from Harburger Fettchemie. Also suitable are α,β -unsaturated carboxylic acids, in particular hydroxy functionalized α,β -unsaturated carboxylic acids.

Besides direct conversion there are also variations involving esterification or transesterification.

Monofunctional alcohols or carboxylic acids can also be optionally used in small amounts in the synthesis.

Moreover, the carboxylic acids and alcohols can optionally have other functional groups like alkyl, aryl, amino, sulfonate, thio, phosphonate or acrylate groups.

The reaction of alcohols with free carboxylic acids is preferred for preparation of the polyesterols. Usually the polycondensation reaction is carried out at temperatures from 140 to 250°C at normal pressure or reduced pressure. Optionally the reactions are catalyzed, preferably using acids, Lewis acids and metal salts, especially esterification catalysts that contain titanium and/or tin, for example, n-butyl titanate, tin(II) octoate or tin dilaurate. The distillation of the reaction water is preferably carried out until the reaction mixture has an acid number of <10 mg KOH/g, especially preferably <3 mg KOH/g and in particular <1 mg KOH/g. In principle the use of polyester alcohols with higher acid numbers is also possible, since the excess acid groups react with the alkylene oxides. In another embodiment the reaction can be carried out

under an inert gas like nitrogen or argon in order to prevent discoloration of the product by oxidation products. In case according to the use of the polyester polyols they will have a hydroxy number from 0.5 to 500 mg KOH/g, preferably between 10 and 400 mg KOH/g and in particular between 30 and 300 mg KOH/g.

A comprehensive overview of the preparation of polyesterols and their use for preparation of polyurethanes, especially polyurethane foams, is given, for example, in *Plastics Handbook*, Volume VII, "Polyurethanes," 3rd edition, 1993, edited by Dr. G. Oertel (Carl-Hanser Publishers, Munich).

If the polyesterol-polyether block copolymers in accordance with the invention are to be used for preparation of polyurethane soft foams, polyester alcohols that have a viscosity in the range from 1000 to 40,000 mPa·sec at 25°C are especially preferred for their preparation. In particular, polyesterols based on propylene glycol/or ethylene glycol and/or their higher homologs are used.

The preparation of the polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention takes place through the addition of alkylene oxides to the polyester alcohols using polymetal cyanide catalysts.

As alkylene oxides one can use, for example, ethylene oxide, 1,2-epoxypropane (propylene oxide), 1,2-methyl-1,2-ethoxypropane, 1,2-epoxybutane, 2,3-epoxybutane (butylenes oxide), 1,2-methyl-3-ethoxybutane, 1,2-epoxypentane, 1,2-methyl-3-ethoxypentane, 1,2-epoxyhexane, 1,2-epoxyheptane, 1,2-epoxyoctane, 1,2-epoxynonane, 1,2-epoxydecane, 1,2-epoxyundecane, 1,2-epoxydodecane, styrene oxide, 1,2-epoxycyclopentane, 1,2-epoxycyclohexane, (2,3-epoxypropyl)benzene, vinyl oxirane, 3-phenoxy-1,2-epoxypropane, 2,3-epoxypropyl methyl ether, 2,3-epoxypropyl ethyl ether, 2,3-epoxypropyl isopropyl ether, 2,3-epoxyl-1-propanol, (3,4-epoxybutyl)stearate, 4,5-epoxypentyl acetate, 2,3-epoxylpropane methacrylate, 2,3-epoxypropane acrylate, glycidyl butyrate, methyl glycidate, ethyl-2,3-epoxybutanoate, 4-(trimethylsilyl)butane 1,2-epoxide, 4-(triethylsilyl)butane 1,2-epoxide, 3-(perfluoromethyl)propene oxide, 3-(perfluoroethyl)propene oxide, 3-(perfluorobutyl)propene oxide, 4-(2,3-epoxypropyl)morpholine, 1-(oxirane-2-ylmethyl)pyrrolidine-2-one, and their relevant mixtures with each other.

Ethylene oxide, propylene oxide, butylenes oxide and mixtures of these are preferably used.

Alkylene oxides can be added individually in the form of "blocks" and, when using more than two different alkylene oxides, can be added in any desired mixture ratio as mixed blocks. Moreover, the alkylene oxide mixture ratio can be varied both discontinuously as well as continuously during the synthesis.

Mostly compounds of general formula (I) are used as polymetal cyanide catalysts

//insert formula (I), page 5//

where

M1 is a metal ion selected from the group containing Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,

M2 is a metal ion selected from the group containing Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}

and M1 and M2 are the same or different,

A is an anion selected from the group containing halide, hydroxide, sulfate, carbonate, cyanide, thiocyanate, isocyanate, cyanate, carboxylate, oxalate or nitrate,

X is an anion selected from the group containing halide, hydroxide, sulfate, carbonate, cyanide, thiocyanate, isocyanate, cyanate, carboxylate, oxalate or nitrate,

L is a water-miscible ligand selected from the group containing alcohols, aldehydes, ketones, ethers, polyethers, esters, ureas, amides, nitriles and sulfides,

and

a, b, c, d, g and n are chosen so that electroneutrality of the compound is ensured, and

e is the coordination number of the ligand,

f is a fractional or whole number greater than or equal to 0

h is a fractional or whole number greater than or equal to 0.

The preparation of these compounds follows generally known methods, by combining the aqueous solution of a water-soluble metal salt with the aqueous solution of a hexacyanometallate compound, especially a salt or an acid, and adding a water-soluble ligand during or after this operation.

To prepare the polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention the polyester alcohols are first mixed with the catalyst and the alkylene oxide or mixture of alkylene oxides is dispensed to this mixture. To improve the miscibility of the alkylene oxide in higher-viscosity polyesters and thus to improve the alkoxidation, dissolving aids such as toluene, xylene, tetrahydrofuran, acetone, 2-methylpentanone, cyclohexanone, N-methylpyrrolidone or dimethylformamide are optionally added to the reaction mixture.

The reaction of the polyester alcohols with the alkylene oxides is preferably carried out at pressures in the range from 1 to 20 bar, especially between 2 and 10 bar, and temperatures in the range from 60 to 150°C, especially between 80 and 130°C. It is additionally preferable to carry out the preparation under a protective gas atmosphere, especially under nitrogen and/or argon. The end of the alkylene oxide addition is mostly followed by a post-reaction phase in order to

achieve complete conversion of the alkylene oxides. This is followed by processing of the polyester-polyether block copolymers.

Byproducts like unreacted monomers and volatile compounds, can be removed by various methods that are known to the specialist, for example, distillation, processing using a thin layer evaporator, nitrogen and/or steam stripping.

Suspended matter and solids can optionally be removed from the reaction mixture by various methods known to the specialist, for example, centrifuging or filtration.

The catalyst can also remain in the end product in the case of certain applications of the polyester-polyether copolymers in accordance with the invention.

The polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention can preferably be used to produce polyurethanes, especially polyurethane hard foams, polyurethane soft foams and thermoplastic polyurethanes. The preparation of the polyurethanes takes place by substantially known methods through the reaction of the polyols with polyisocyanates. In each case according to the desired properties of the polyurethanes it is possible to use the polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention by themselves or together with other compounds that have at least two hydrogen atoms that are reactive with isocyanate groups. Compounds with at least two isocyanate group-reactive hydrogen atoms that can be reacted with polyisocyanates together with the polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention are the polyether alcohols, polyester alcohols, and optionally bifunctional or polyfunctional alcohols and amines with a molecular weight in the range between 62 and 1000 g/mol, the so-called chain extenders and crosslinkers. In addition, catalysts, blowing agents as well as the usual auxiliary agents and/or additives can be used.

Such compounds and methods for preparation of polyurethanes are described, for example, in *Plastics Handbook*, Volume VII, "Polyurethanes," 3rd edition, 1993, edited by Dr. G. Oertel (Carl-Hanser Publishers, Munich).

It was surprisingly found that the polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention improve the compatibility between polyesterols and polyetherols. Usually mixtures of polyesterols and polyetherols separate into separate phases, so that such mixtures can be processed in industry only very infrequently. The demixing leads to inhomogeneities in the foam such as the formation of streaks and cracking at the phase boundary.

Such foams are usable. Surprisingly, mixtures of polyester alcohols and polyether alcohols are phase-stable, if additionally at least one polyester-polyether block copolymer is used as phase mediator. Such mixtures are homogeneous and can be processed to polyurethanes without any problems. Especially in the preparation of polyurethane soft foams very uniform and fine-celled foams are obtained when using such mixtures.

In addition, the foams prepared using the polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention are, as a rule, readily flame-laminated.

In addition, the polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention can also be used outside of polyurethane chemistry. Possible areas for use here are as crosslinking components in resins like epoxy resins, polyester resins, and surfactants or as phase mediators in polymer blends. In addition, the polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention can also be used as thermoplastic polymers. In this regard polyester-polyether block copolymers that do not have any free functional groups in their molecule are especially useful in this regard.

In addition, the polyester-polyether block copolymers in accordance with the invention can be functionalized by a reaction with other compounds, for example, by a reaction with epichlorohydrin and α,β -unsaturated compounds such as acrylic acid and methacrylic acid.

The polyester-polyether block copolymers functionalized with α,β \pm unsaturated compounds can be crosslinked by various methods known to the specialist.

Examples—Preparation of the polyester-polyether block copolymers

Example 1: Preparation of polyesterol A

216 g monopropylene glycol (2.84 mol) was mixed with 377 g adipic acid (2.58 mol) in a stirred laboratory reactor and heated to 130°C until the reaction mixture had completely liquefied. With further heating of the reaction mixture to 200°C 93 mL reaction water was removed by distillation at normal pressure. Then 10 ppm n-butyl titanate was added as catalyst. The reaction was stopped at an acid number of less than 2 mg KOH/g. The resulting clear polyesterol A had the following characteristics:

Hydroxy number	= 55.5 mg KOH/g
Acid number	= 1.83 mg KOH/g
Viscosity	= 1060 mPa·sec at 75°C
Water content	= 0.039%

Example 2: Preparation of polyesterol B

798 g diethylene glycol (7.53 mol) was mixed with 897 g adipic acid (6.14 mol) in a stirred laboratory reactor and heated to 130°C until the reaction mixture had completely liquefied. With further heating of the reaction mixture to 200°C 197 mL reaction water was removed by distillation at normal pressure. Then 10 ppm n-butyl titanate was added as catalyst. The reaction was stopped at an acid number of less than 2 mg KOH/g. The resulting clear polyesterol B had the following characteristics:

Hydroxy number	= 227 mg KOH/g
----------------	----------------

Acid number	= 0.35 mg KOH/g
Viscosity	= 60 mPa·sec at 75°C
Water content	= 0.024%

Example 3: Preparation of the DMC catalyst

479.3 g of an aqueous zinc acetate solution (13.38 g zinc acetate dihydrate and 2.2 g Pluronic® PE 6200 (BASF Company) dissolved in 150 g water) was heated to 50°C. Then an aqueous hexacyanocobaltic acid solution (cobalt content 9 g/L, 1.5 wt% Pluronic® PE 6200 with respect to the hexacyanocobaltic acid solution) was then added over a period of 20 min while stirring (propeller agitator, energy input 1 W/L). After complete dispensing of the hexacyanocobaltic acid the mixture was stirred for another 5 min at 50°C. Then the temperature was lowered to 40°C over a period of an hour.

The precipitated solid was separated from the liquid via a pressure filter and washed with water.

The water-wet filter cake was then dispersed in sufficient water that a 5 wt% polymetal cyanide suspension resulted.

Example 4: Preparation of a polyester-polyether block copolymer

2.0 g of the DMC catalyst in accordance with Example 3 was dispersed at 110°C in 130 g polyesterol A in a 250-mL stirred autoclave. Then the suspension was evacuated at 3 mbar for 2 h. Then the reaction mixture was inertized with 10 bar nitrogen over pressure. At an autoclave pressure of 0.5 bar nitrogen and temperature of 130°C this was followed by the addition of 70 g propylene oxide with a nitrogen prepressure of 10 bar over a period of 5 min. After 2 h the reaction mixture was degassed in a vacuum of 5 mbar and a temperature of 100°C, after which it was processed by filtration. The resulting product had the following characteristics:

Hydroxy number	= 35.9 mg KOH/g
Acid number	= 0.1 mg KOH/g
Viscosity	= 750 mPa·sec at 75°C
M _w	= 3100 g/mol

Example 5: Preparation of a polyester polyether block copolymer

1.0 g of the DMC catalyst in accordance with Example 3 was dispersed at 110°C in 130 g polyesterol B in a 250-mL stirred autoclave. Then the suspension was evacuated at 3 mbar for 2 h. Then the reaction mixture was inertized with 10 bar nitrogen over pressure. This was followed by the addition of 70 g propylene oxide at a temperature of 130°C. After 3 h the

reaction mixture was degassed in a vacuum of 4 mbar and a temperature of 90°C. The resulting product had the following characteristic values:

Hydroxy number	= 148.1 mg KOH/g
Acid number	= 0.2 mg KOH/g
Viscosity	= 40 mPa·sec at 75°C
M _w	= 756 g/mol

Example 6: Preparation of a polyurethane block soft foam

400 g Lupranol® 2080, a polyetherol from the BASF company with a hydroxy number of 48 mg KOH/g, and 400 g Lupraphen® 8190, a polyesterol from BASF with a hydroxy number of 61 mg KOH/g, and 200 g of the polyetherol in accordance with Example 4 were intimately mixed with a stirrer. The resulting slightly turbid dispersion did not show any phase separation even after more than 50 days.

1000 g of this polyol mixture was mixed with 38 g water, 10 g Tegostab® BF 2370 (silicone stabilizer, Goldschmidt AG), 0.12 g Lupragen® N201, 0.4 g Lupragen® N206 (amine catalysts from BASF) and 2.0 g Kosmos® 29 (tin catalyst, Goldschmidt AG) were mixed with a stirrer. Then 491.9 g Lupranat® T80 A, a 2,4-/2,6-toluene diisocyanate mixture from BASF was added with stirring and the reaction mixture was cast into an open box mold (400 x 400 x 400 mm), in which it foamed to a polyurethane foam. A fine-celled homogeneous and open-celled soft foam was obtained.

Claims

1. Polyester-polyether block copolymers producible by catalytic addition of alkylene oxides to H-functional starting substances, which are characterized by the fact that polyester alcohols are used as H-functional starting substances and polymetal cyanide compounds are used as catalysts.

2. Polyester-polyether block copolymers as in Claim 1, which are characterized by the fact that the polyester alcohols are prepared by the reaction of polyfunctional alcohols with polyfunctional carboxylic acids.

3. Polyester-polyether block copolymers as in Claim 1, which are characterized by the fact that the polyester alcohols have a molecular weight M_w in the range between 250 and 200,000.

4. Polyester-polyether block copolymers as in Claim 1, which are characterized by the fact that compounds of the general formula (I)

//insert formula (I), page 12//

where

M1 is a metal ion selected from the group containing Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,

M2 is a metal ion selected from the group containing Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}

and M1 and M2 are the same or different,

A is an anion selected from the group containing halide, hydroxide, sulfate, carbonate, cyanide, thiocyanate, isocyanate, cyanate, carboxylate, oxalate or nitrate,

X is an anion selected from the group containing halide, hydroxide, sulfate, carbonate, cyanide, thiocyanate, isocyanate, cyanate, carboxylate, oxalate or nitrate,

L is a water-miscible ligand selected from the group containing alcohols, aldehydes, ketones, ethers, polyethers, esters, ureas, amides, nitriles and sulfides,

and

a, b, c, d, g and n are chosen so that electroneutrality of the compound is ensured, and e is the coordination number of the ligand,

f is a fractional or whole number greater than or equal to 0

h is a fractional or whole number greater than or equal to 0

are used as polymetal cyanide catalysts.

5. Polyester-polyether block copolymers as in Claim 1, which are characterized by the fact that ethylene oxide, propylene oxide, butylenes oxide or any mixtures of at least two of these alkylene oxides are used as alkylene oxides.

6. Polyester-polyether block copolymers as in Claim 1, which are characterized by the fact that the ratio of ether groups to ester groups in the molecule lies in the range between 0.01 and 100.

7. Polyester-polyether block copolymers as in Claim 1, which are characterized by the fact that the molecular weight M_w lies in the range between 300 and 300,000.

8. A method for preparation of polyester-polyether block copolymers, which is characterized by the fact that at least one alkylene oxide is added to at least one polyester alcohol in the presence of a polymetal cyanide catalyst.

9. The use of polyester-polyether block copolymers as in one of Claims 1-7 as polyol component for preparation of polyurethanes.

10. The use of polyester-polyether block copolymers as in one of Claims 1-7 as compatibility mediators between polyether alcohols and polyester alcohols in polyurethane systems.

11. The use of polyester-polyether block copolymers as in one of Claims 1-7 as crosslinking components in resins like epoxy resins or polyester resins.

12. The use of polyester-polyether block copolymers as in one of Claims 1-7 as surfactants.

13. The use of polyester-polyether block copolymers as in one of Claims 1-7 as phase mediators in polymer blends.

14. A method for producing polyurethanes by reacting polyisocyanates with compounds that have at least two hydrogen atoms that are reactive with isocyanate groups, which is characterized by the fact that polyester-polyether block copolymers as in one of Claims 1-7 are used as compounds with at least two isocyanate group-reactive hydrogen atoms.

15. A storage-stable polyol component for preparation of polyurethanes containing at least one polyether alcohol and at least one polyester alcohol, which is characterized by the fact that it contains at least one polyester-polyether block copolymer as in one of Claims 1-7 as compatibility mediator.

16. Polyurethanes producible as in Claim 14.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27185 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 63/66 Michael [US/US]; 7218 Franklin Road, Bloomfield, MI 48301 (US). DINSCH, Stefan [DE/DE]; Rosa-Luxemburg-Str. 3, 01993 Schipkau (DE). ROTERMUND, Inge [DE/DE]; Am Haag 5, D-01990 Ortrand (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09628
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. Oktober 2000 (02.10.2000) (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 49 091.0 12. Oktober 1999 (12.10.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Stephan [DE/DE]; Heinrich-Witte-Str. 40, 49179 Ostercappeln (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Str. 16, 67098 Bad Dürkheim (DE). TISCHER, Gerlinde [DE/DE]; Jägerstr. 11, 01945 Ruhland (DE). HARRE, Kathrin [DE/DE]; Silcherstr. 4, 01109 Dresden (DE). BAUM, Eva [DE/DE]; Ruhlander Str. 123, 01987 Schwarzheide (DE). OSTROWSKI, Thomas [DE/DE]; Waldenburgerstrasse 162, 44581 Castrop-Rauxel (DE). LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Freisenbrock 61, 48366 Laer (DE). PRETZSCH, Regina [DE/DE]; Strasse des Aufbaus 3, 01987 Schwarzheide (DE). PCOLINSKI,
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/27185 A2

(54) Title: POLYESTER-POLYETHER BLOCK COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: POLYESTER-POLYETHERBLOCKCOPOLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to polyester-polyether block copolymers which can be produced by the catalytically induced attachment of alkylene oxides to H functional starting materials. Said copolymers are characterised in that polyester alcohols are used as the H functional starting materials and multi-metal cyanide compounds are used as the catalysts.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Polyester-Polyetherblockcopolymere, herstellbar durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, dass als H-funktionelle Startsubstanzen Polyesteralkohole und als Katalysatoren Multimetallcyanidverbindungen eingesetzt werden.

Polyester-Polyetherblockcopolymere

Beschreibung

5

Gegenstand der Erfindung sind Hydroxylgruppen enthaltende Polyether-Polyester-Blockcopolymere, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Polyurethanen.

- 10 Polyurethane werden in großen Mengen hergestellt. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, insbesondere Polyetheralkoholen und/oder Polyesteralkoholen. Für verschiedene
- 15 Anwendungsfälle wäre es vorteilhaft, sowohl Ethergruppen als auch Estergruppen in das Polyurethan einzubauen. Auf Grund der Unverträglichkeit von Polyetheralkoholen und Polyesteralkoholen untereinander ist es jedoch kaum möglich, diese beiden Verbindungen nebeneinander in Polyurethan-Rezepturen einzusetzen.
- 20 Eine Möglichkeit, diesem Nachteil abzuhelpfen, wäre der Einsatz von Polyolen, die beide Gruppierungen im Molekül enthalten. In EP-A-671 424 wird ein Verfahren zur Herstellung von Ether- und Estergruppen enthaltenden Polyolen durch Umsetzung von Polyetheralkoholen mit mehrfunktionellen Carbonsäuren beschrieben. Nach-
- 25 teilig bei diesem Verfahren ist jedoch, daß bereits bei der Herstellung die Viskosität sehr stark ansteigt und die entstehenden Produkte eine hohe Viskosität und hohe Molekulargewichte aufweisen.
- 30 Für die übliche Herstellung von Polyetheralkoholen durch basenkatalysierte oder säurekatalysierte Alkylenoxidaddition können derzeit nur Starter verwendet werden, die gegenüber der eingesetzten Base, in der Regel Kaliumhydroxid oder Lewis-Säuren, stabil sind. Übliche Starter sind beispielsweise Glycerin,
- 35 Zucker, Glykol. Polyesterole können aufgrund der gegenüber wäßrigen Basen und Säuren instabilen Esterbindung nicht als Starter eingesetzt werden.

- Die basen- oder säurekatalysierte Alkylenoxid-Addition an Polyesteralkohole würde zu einer Spaltung der Polyesterolkette und zur Verseifung des Polyesterpolyols bis hin zu seinen Ausgangskomponenten führen, d.h. es könnte bei der sich anschließenden Alkylenoxidaddition nicht die gewünschte Blockstruktur erhalten werden. Die so entstandenen Polyester-Polyetherpolyol-Spalt-
- 45 produkte sind nur schwer zu reproduzieren und weisen keine definierte Blockstruktur auf.

Es wäre jedoch wünschenswert, Polyole mit Ethergruppen und Estergruppen im Molekül bereitzustellen, die nach einfachen Verfahren herzustellen sind und nicht die Nachteile der Umsetzungsprodukte von Polyetheralkoholen mit mehrfunktionellen Carbonsäuren aufweisen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei Verwendung von Multimetallcyanidverbindungen, sogenannte DMC-Katalysatoren, zur Polymerisation von Alkylenoxiden, Polyesterole als Startsubstanzen eingesetzt werden können, ohne daß es zu einer Spaltung der Estergruppen in den Polyesterolen kommt.

Gegenstand der Erfindung sind demzufolge Polyester-Polyetherblockcopolymere, herstellbar durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, wobei als H-funktionelle Startsubstanzen Polyesteralkohole und als Katalysatoren Multimetallcyanidverbindungen eingesetzt werden. Die so erhaltenen Produkte enthalten vorzugsweise Hydroxylgruppen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Polyester-Polyetherblockcopolymere sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung mit Polyisocyanaten.

Überraschenderweise gelingt die definierte Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere durch Addition von Alkylenoxiden an Polyesteralkohole unter Verwendung von Multimetallcyanid-Katalysatoren ohne Rückspaltung der Polyesteralkohole und sonstige Nebenreaktionen. Die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere weisen eine enge Molgewichtsverteilung und einen geringen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen auf.

Die als Einsatzprodukte zur Herstellung der Polyester-Polyetherblockcopolymere verwendeten Polyesteralkohole können nach den hierfür üblichen Verfahren hergestellt werden.

Zumeist werden die als Einsatzprodukte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere verwendeten Polyesteralkohole durch Polykondensation von mindestens difunktionellen Carbonsäuren mit mindestens difunktionellen Alkoholen hergestellt. Die Polyesterole können auch durch Polykondensation oder -addition von aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Carbonsäurederivaten mit aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Alkoholen hergestellt werden.

Als Carbonsäurederivate werden bevorzugt Verbindungen mit mindestens zwei Carboxylgruppen, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Trimesinsäure und/oder deren Anhydride und/oder deren Säurechloride verwendet.

Als Alkohole werden bevorzugt Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, wie Butandiol, Neopentylglykol, Pentandiol, Hexandiol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glyzerin, Ethylenglykol und ihre höheren Homologen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol und ihre höheren Homologen, wie Dipropylenglykol und Tripropylenglykol verwendet.

Ebenfalls können Hydroxycarbonsäuren und/oder deren Derivate wie Lactone mit sich selber und/oder mit den genannten Carbonsäurederivaten und/oder Alkoholen umgesetzt werden. Beispielhaft zu nennen sind Glykolsäure, Milchsäure, Hydroxypropionsäure, Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure.

Als Startsubstanz besonders bevorzugte Polyesteralkohole sind solche auf Basis von Adipinsäure und/oder Phthalsäureanhydrid und Monoethylenglykol, Diethylenglykol und/oder Triethylenglykol, Monopropylenglykol und/oder Dipropylenglykol und/oder Tripropylenglykol.

Neben den genannten Säuren eignen sich ebenso Fettsäurederivate, insbesondere dimere Fettsäurederivate, wie sie beispielsweise von der Firma UNICHEMA unter dem Namen Pripol® vertrieben werden, Derivate auf der Basis von Rizinusöl und Polyhydroxyfettsäure, wie beispielsweise Polyhydroxyfettsäure PHF 110 von der Firma Harburger Fettchemie. Weiterhin geeignet sind α,β -ungesättigte Carbonsäuren, insbesondere hydroxyfunktionalisierte α,β -ungesättigte Carbonsäuren.

Neben der direkten Umsetzung sind auch Varianten der Veresterung bzw. Umesterung bekannt.

Gegebenenfalls können in geringen Mengen monofunktionale Alkohole oder Carbonsäuren bei der Synthese mitverwendet werden.

Darüber hinaus können die Carbonsäuren und Alkohole gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen wie Alkyl-, Aryl-, Amino-, Sulfonat-, Thio-, Phosphonat-, Acrylatgruppen besitzen.

Bevorzugt zur Herstellung der Polyesterole ist die Umsetzung von Alkoholen mit freien Carbonsäuren. Üblicherweise führt man die Polykondensationsreaktion bei Temperaturen von 140 bis 250°C unter Normaldruck oder vermindertem Druck durch. Gegebenenfalls werden

5 die Umsetzungen katalysiert, vorzugsweise unter Verwendung von Säuren, Lewis-Säuren und Metallsalzen, insbesondere von Titan- und/oder Zinn enthaltenden Veresterungskatalysatoren, beispielsweise n-Butyltitanat, Zinn-II-octoat oder Zinndilaurat. Dabei wird die Destillation des Reaktionswassers vorzugsweise solange

10 durchgeführt, bis das Reaktionsgemisch eine Säurezahl von <10 mgKOH/g, besonders bevorzugt <3 mgKOH/g und insbesondere <1 mgKOH/g aufweist. Prinzipiell ist auch der Einsatz von Polyesteralkoholen mit höheren Säurezahlen möglich da die überschüssigen Säuregruppen mit den Alkylenoxiden reagieren. In

15 einer weiteren Ausführungsform kann die Reaktion unter Inertgas, wie Stickstoff oder Argon, durchgeführt werden, um Produktverfärbungen durch Oxidationsprodukte zu verhindern. Je nach Verwendung der Polyesterpolyole wiesen diese eine Hydroxylzahl von 0,5 bis 500 mgKOH/g, bevorzugt zwischen 10 bis 400 mgKOH/g,

20 und insbesondere zwischen 30 bis 300 mgKOH/g, auf.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Herstellung von Polyesterolen und deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethanschaumstoffen, wird beispielsweise im

25 Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane" 3. Auflage 1993, herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl-Hanser-Verlag, München) gegeben.

Sollen die erfindungsgemäßen Polyesterol-Polyetherblockcopolymere

30 zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen verwendet werden, so werden zu ihrer Herstellung besonders bevorzugt Polyesteralkohole, die eine Viskosität im Bereich von 1000 bis 40000 mPa*s bei 25°C aufweisen, eingesetzt. Insbesondere werden Polyesterole auf Basis von Propylenglykol und/oder Ethylenglykol

35 und/oder deren höheren Homologen verwendet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere erfolgt durch Anlagerung von Alkylenoxiden an die Polyesteralkohole unter Verwendung von Multimetallcyanid-Katalysatoren.

40

Als Alkylenoxide können beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Epoxypropan (Propylenoxid), 1,2-Methyl-1,2-ethoxypropan, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan (Butylenoxid), 1,2-Methyl-3-ethoxybutan,

45 1,2-Epoxypentan, 1,2-Methyl-3-ethoxypentan, 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyheptan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxynonan, 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxyundecan, 1,2-Epoxydodecan, Styroloxid, 1,2-Epoxydicyclo-

pentan, 1,2-Epoxyzyclohexan, (2,3-Epoxypropyl)benzol, Vinyl-oxiran, 3-Phenoxy-1,2-epoxypropan, 2,3-Epoxypropylmethylether, 2,3-Epoxypropylethylether, 2,3-Epoxypropylisopropylether, 2,3-Epoxy-1-propanol, (3,4-Epoxybutyl)stearat, 4,5-Epoxy-pentyl-
 5 acetat, 2,3-Epoxypropylpropanmethacrylat, 2,3-Epoxypropylpropanacrylat, Glycidylbutyrat, Methylglycidat, Ethyl-2,3-epoxybutanoat, 4-(Tri-methylsilyl)butan-1,2-epoxid, 4-(Triethylsilyl)butan-1,2-epoxid, 3-(Perfluoromethyl)propenoxid, 3-(Perfluoroethyl)propenoxid, 3-(Perfluorobutyl)propenoxid, 4-(2,3-Epoxypropyl)morpholin,
 10 1-(Oxiran-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-on, sowie deren beliebige Mischungen untereinander, eingesetzt werden.

Vorzugsweise eingesetzt werden Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie Mischungen daraus.

15

Alkylenoxide können einzeln in Form von sogenannten Blöcken und bei Verwendung von mehr als zwei verschiedenen Alkylenoxiden in jedem beliebigen Mischungsverhältnis als Mischungblöcke angelagert werden. Darüber hinaus kann das Alkylenoxidmischungs-
 20 verhältnis sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich während der Synthese variiert werden.

Als Multimetallcyanidkatalysatoren werden zumeist solche der allgemeinen Formel (I) eingesetzt,

25



wobei

30 M1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺,

M2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺,
 35 Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺

bedeuten und M1 und M2 gleich oder verschieden sind,

40 A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid,
 45 Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile und Sulfide,

5 bedeuten, sowie

a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektro-neutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

10 e die Koordinationszahl des Liganden,

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

15

bedeuten.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, indem man die wäßrige Lösung eines wasser-
20 löslichen Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung einer Hexacyano-metallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, vereinigt und dazu während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblock-copolymere werden die Polyesteralkohole zunächst mit dem Katalysator vermischt und zu dieser Mischung das Alkylenoxid beziehungsweise die Mischung der Alkylenoxide dosiert. Um die Mischbarkeit des Alkylenoxids in höherviskosen Polyestern und
30 damit die Alkoxidation zu verbessern, werden der Reaktions-mischung gegebenenfalls Lösemittel, wie beispielsweise Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Aceton, 2-Methylpentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylformamid, zugesetzt.

35 Die Umsetzung der Polyesteralkohole mit den Alkylenoxiden wird vorzugsweise bei Drücken im Bereich von 1 bis 20 bar, insbesondere zwischen 2 bis 10 bar, und Temperaturen im Bereich von 60 bis 150°C, insbesondere zwischen 80 bis 130°C, durchge-führt. Weiterhin bevorzugt wird die Herstellung unter Schutzgas-
40 atmosphäre, insbesondere unter Stickstoff- und/oder Argon-atmosphäre, durchgeführt. Nach Beendigung der Alkylenoxidzugabe schließt sich zumeist eine Nachreaktionsphase an, um eine voll-ständige Umsetzung der Alkylenoxide zu erreichen. Danach erfolgt die Aufarbeitung der Polyester-Polyetherblockcopolymere.

45

Nebenverbindungen, wie nicht umgesetzte Monomere und leicht flüchtige Verbindungen können nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten Methoden, entfernt werden, wie beispielsweise durch Destillation, Aufarbeitung mittels eines Dünnschichtverdampfers, 5 Stickstoff- und/oder Wasserdampfstripping.

Gegebenenfalls können Schwebstoffe und Feststoffe durch verschiedene, dem Fachmann bekannte Methoden, wie beispielsweise Zentrifugieren oder Filtration, aus dem Reaktionsgemisch entfernt 10 werden.

Bei bestimmten Anwendungen der erfindungsgemäßen Polyester-Polyether-Copolymeren kann der Katalysator auch im Endprodukt verbleiben.

15

Die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere können vorzugsweise zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von Polyurethan-Hartschaumstoffen, Polyurethan-Weichschaumstoffen und zu thermoplastischen Polyurethanen, verwendet werden. Die 20 Herstellung der Polyurethane erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Umsetzung der Polyole mit Polyisocyanaten. Je nach den angestrebten Eigenschaften der Polyurethane ist es möglich, die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere allein oder gemeinsam mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei mit 25 Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen einzusetzen. Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, die gemeinsam mit den erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymeren mit Polyisocyanaten umgesetzt werden können, gehören die Polyetheralkohole, Polyesteralkohole, 30 sowie gegebenenfalls zwei- oder multifunktionelle Alkohole und Amine mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 1000 g/mol, sogenannte Kettenverlängerer und Vernetzer. Weiterhin können Katalysatoren, Treibmittel sowie die üblichen Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe eingesetzt werden.

35

Derartige Verbindungen sowie Verfahren zur Herstellung der Polyurethane werden beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane" 3. Auflage 1993, herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl-Hanser-Verlag, München) beschrieben.

40

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere die Verträglichkeit zwischen Polyesterolen und Polyetherolen erhöhen. Üblicherweise phasenseparieren sich Mischungen aus Polyesterolen und Polyetherolen, 45 so daß solche Mischung in der Technik nur sehr selten verarbeitet werden können. Die Entmischungen führen zu Inhomogenitäten im Schaum, wie Schlierenbildung, Rißbildung an der Phasengrenze.

Solche Schäume sind nicht brauchbar. Überraschenderweise sind Mischungen aus Polyesteralkoholen und Polyetheralkoholen phasenstabil, wenn zusätzlich mindestens ein erfindungsgemäßes Polyester-Polyetherblockcopolymer als Phasenvermittler verwendet

5 wird. Derartige Mischungen sind homogen und lassen sich problemlos zu Polyurethanen verarbeiten. Insbesondere bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen werden bei der Verwendung derartiger Mischungen sehr gleichmäßige und feinzellige Schäume erhalten.

10

Weiterhin sind die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere hergestellten Schaumstoffe in der Regel gut flammkaschierbar.

15 Daneben können die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere auch außerhalb der Polyurethanchemie eingesetzt werden. Mögliche Einsatzgebiete sind hierbei als Vernetzungskomponente in Harzen, wie Epoxidharzen, Polyesterharzen, als Tenside oder als Phasenvermittler in Polymerblends. Weiterhin

20 können die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere auch als thermoplastische Polymere eingesetzt werden. Hierzu kommen insbesondere Polyester-Polyetherblockcopolymere zur Anwendung, die in ihrem Molekül keine freien funktionellen Gruppen aufweisen.

25

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Polyester-Polyetherblockcopolymere durch Umsetzung mit weiteren Verbindungen funktionalisiert werden, wie beispielsweise durch Umsetzung mit Epichlorhydrin und α,β -ungesättigten Verbindungen wie beispielsweise

30 weisse Acrylsäure und Methacrylsäure.

Die mit α,β -ungesättigten Verbindungen funktionalisierten Polyester-Polyetherblockcopolymere können durch verschiedene, dem Fachmann bekannte Methoden vernetzt werden.

35

Beispiele - Herstellung der Polyester-Polyetherblockcopolymer

Beispiel 1: Herstellung des Polyesterols A

40 In einem Laborrührreaktor wurden 216 g Monopropylenglykol (2,84 Mol) mit 377 g Adipinsäure (2,58 Mol) versetzt und bis zur vollständigen Verflüssigung des Reaktionsgemisches auf 130°C aufgeheizt. Unter weiterer Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 200°C wurden 93 ml Reaktionswasser unter Normaldruck destillativ

45 entfernt. Danach wurden 10 ppm n-Butyltitanat als Katalysator zugesetzt. Bei einer Säurezahl von weniger als 2 mgKOH/g wurde

die Reaktion beendet. Das entstandene klare Polyesterol A wies folgende Kennzahlen auf:

Hydroxylzahl = 55,5 mgKOH/g
5 Säurezahl = 1,83 mgKOH/g
Viskosität = 1060 mPa·s bei 75°C
Wassergehalt = 0,039 %

Beispiel 2: Herstellung des Polyesterols B

10

In einem Laborrührreaktor wurden 798 g Diethylenglykol (7,53 Mol) mit 897 g Adipinsäure (6,14 Mol) versetzt und bis zur vollständigen Verflüssigung des Reaktionsgemisches auf 130°C aufgeheizt. Unter weiterer Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 200°C

15 wurden 197 ml Reaktionswasser unter Normaldruck destillativ entfernt danach 10 ppm n-Butyltitanat als Katalysator zugesetzt. Bei einer Säurezahl von weniger als 2 mgKOH/g wurde die Reaktion beendet. Das entstandene klare Polyesterol B wies folgende Kennzahlen auf:

20

Hydroxylzahl = 227 mg KOH/g
Säurezahl = 0,35 mg KOH/g
Viskosität = 60 mPa·s bei 75°C
Wassergehalt = 0,024 %

25

Beispiel 3: Herstellung des DMC-Katalysators

479,3 g einer wäßrigen Zinkacetat-Lösung (13,38 g Zinkacetat-Dihydrat und 2,2 g Pluronic® PE 6200 (BASF Aktiengesellschaft) 30 gelöst in 150 g Wasser) wurden auf 50°C temperiert. Unter Rühren (Schraubenrührer, Rührenergieeintrag: 1 W/l) wurde anschließend innerhalb von 20 min eine wäßrige Hexacyanocobaltatsäure-Lösung (Cobaltgehalt: 9 g/l, 1,5 Gew.-% Pluronic® PE 6200 bezogen auf die Hexacyanocobaltatsäure-Lösung) zudosiert. Nach vollständiger 35 Dosierung der Hexacyanocobaltatsäure wurde weitere 5 min bei 50°C weitergerührt. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 40°C gesenkt.

Der gefällte Feststoff wurde über eine Druckfilternutsche von 40 der Flüssigkeit abgetrennt und mit Wasser gewaschen.

Der wasserfeuchte Filterkuchen wurde anschließend in soviel Wasser dispergiert, daß eine 5 gew.-%ige Multimetallcyanidsuspension entstand.

45

Beispiel 4: Herstellung eines Polyester-Polyetherblockcopolymers

In einem 250-ml-Rührautoklaven wurden in 130 g Polyesterol A 2,0 g des DMC-Katalysators gemäß Beispiel 3 bei 110°C dispergiert.

- 5 Danach wurde die Suspension 2 Stunden bei 3 mbar evakuiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 10 bar Stickstoff-überdruck inertisiert. Bei einem Autoklavendruck von 0,5 bar Stickstoff und einer Temperatur von 130°C erfolgte danach die Zugabe von 70 g Propylenoxid mit einem Stickstoffvordruck von
- 10 10 bar innerhalb 5 Minuten. Nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch bei einem Unterdruck von 5 mbar und einer Temperatur von 100°C entgast und anschließend erfolgte Aufarbeitung durch Filtration. Das erhaltene Produkt wies folgende Kenndaten auf:

- 15 Hydroxylzahl = 35,9 mg KOH/g
Säurezahl = 0,1 mg KOH/g
Viskosität = 750 mPa·s bei 75°C
M_w = 3.100 g/mol

20 Beispiel 5: Herstellung eines Polyester-Polyetherblockcopolymers

In einem 250-ml-Rührautoklaven wurden in 130 g Polyesterol B 1,0 g des DMC-Katalysators gemäß Beispiel 3 bei 110°C dispergiert. Danach wurde die Suspension 2 Stunden bei 3 mbar evakuiert.

- 25 Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 10 bar Stickstoff-überdruck inertisiert. Danach erfolgte die Zugabe von 70 g Propylenoxid bei einer Temperatur von 130°C. Nach 3 Stunden wurde das Reaktionsgemisch bei einem Unterdruck von 4 mbar und bei einer Temperatur von 90°C entgast. Das erhaltene Produkt wies folgende
- 30 Kenndaten auf:

- Hydroxylzahl = 148,1 mg KOH/g
Säurezahl = 0,2 mg KOH/g
Viskosität = 40 mPa·s bei 75°C
- 35 M_w = 756 g/mol

Beispiel 6: Herstellung eines Polyurethan-Blockweichschaumstoffes

- 400 g Lupranol® 2080, ein Polyetherol der Firma BASF mit einer
- 40 Hydroxylzahl von 48 mgKOH/g und 400 g Lupraphen® 8190, ein Polyesterol der Firma BASF mit einer Hydroxylzahl von 61 mgKOH/g, und 200 g des Polyetherols gemäß Beispiel 4 wurden mit einem Rührer innig vermischt. Die erhaltene leicht trübe Dispersion zeigte auch nach mehr als 50 Tagen keine Phasenseparation.

1000 g dieser Polyolmischung wurden mit 38 g Wasser, 10 g Tegostab® BF 2370 (Silikonstabilisator der Firma Goldschmidt AG), 0,12 g Lupragen® N201, 0,4 g Lupragen® N206 (Aminkatalysatoren der Firma BASF Aktiengesellschaft) und 2,0 g Kosmos® 29 (Zinn-
5 katalysator der Firma Goldschmidt AG) mit einem Rührer vermischt. Danach wurde 491,9 g Lupranat® T80 A, ein 2,4-/2,6-Toluylendiisocyanatgemisch der Firma BASF Aktiengesellschaft unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionsmischung in eine offene Kastenform (400 x 400 x 400 mm) vergossen, worin sie zum Polyurethan-Schaum-
10 stoff ausschäumte. Es wurde ein feinzelliger, homogener und offenzelliger Weichschaum erhalten.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Polyester-Polyetherblockcopolymere, herstellbar durch
 5 katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß als H-funktionelle Startsubstanzen Polyesteralkohole und als Katalysatoren Multimetallcyanidverbindungen eingesetzt werden.
- 10 2. Polyester-Polyetherblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesteralkohole durch Umsetzung von mehrfunktionellen Alkoholen mit mehrfunktionellen Carbon-
 säuren hergestellt werden.
- 15 3. Polyester-Polyetherblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesteralkohole ein Molekulargewicht M_w im Bereich zwischen 250 und 200000 aufweisen.
4. Polyester-Polyetherblockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch
 20 gekennzeichnet, daß als Multimetallcyanidkatalysatoren solche der allgemeinen Formel (I)



25 wobei

M1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend
 Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺,
 Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺,

30

M2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend
 Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺,
 Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺

35 bedeuten und M1 und M2 gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

40

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

45

- L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile und Sulfide,
- 5 bedeuten, sowie
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und
- 10 e die Koordinationszahl des Liganden,
- f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
- h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
- 15 bedeuten,
- eingesetzt werden.
- 20 5. Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder beliebige Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide eingesetzt werden.
- 25 6. Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Ethergruppen zu Estergruppen im Molekül im Bereich zwischen 0,01 und 100 liegt.
7. Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht M_w im Bereich
- 30 zwischen 300 und 300.000 liegt.
8. Verfahren zur Herstellung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß an mindestens
- 35 ein Polyesteralkohol im Beisein eines Multimetallcyanidkatalysators mindestens ein Alkylenoxid angelagert wird.
9. Verwendung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Polyolkomponente zur Herstellung
- 40 von Polyurethanen.
10. Verwendung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Verträglichkeitsvermittler zwischen Polyetheralkoholen und Polyesteralkoholen in Polyurethansystemen.
- 45

11. Verwendung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Vernetzungskomponente in Harzen, wie Epoxidharzen, Polyesterharzen.
- 5 12. Verwendung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Tenside.
13. Verwendung von Polyester-Polyetherblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Phasenvermittler in Polymerblends.
- 10 14. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen Polyester-Polyetherblockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 eingesetzt werden.
- 15 15. Lagerstabile Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanen, enthaltend mindestens einen Polyetheralkohol und mindestens einen Polyesteralkohol, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verträglichkeitsvermittler mindestens ein Polyester-Polyetherblockcopolymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.
- 20 16. Polyurethane, herstellbar nach Anspruch 14.
- 25

30

35

40

45